НАУКА, НОВЫЕ ТЕХНОЛОГИИ И ИННОВАЦИИ КЫРГЫЗСТАНА, № 4, 2020

Сатывалдиев А.С., Эмил Омурзак, Сыргакбек кызы Д.

КҮМҮШТҮН НАНОБӨЛҮКЧӨЛӨРҮН СИНТЕЗДӨӨ ШАРТЫНЫН АЛАРДЫН ЭРИТМЕЛЕРИНИН ТУРУКТУУЛУГУНА ТИЙГИЗГЕН ТААСИРИ

Сатывалдиев А.С., Эмил Омурзак, Сыргакбек кызы Д.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА НА УСТОЙЧИВОСТЬ ИХ РАСТВОРОВ

A.S. Satyvaldiev, Emil Omurzak, Syrgakbek kyzy D.

THE INFLUENCE OF THE SYNTHESIS CONDITIONS OF SILVER NANOPARTICLES ON THE STABILITY OF THEIR SOLUTIONS

УДК: 541.182.023.4+546.57

Күмүштүн нанобөлүкчөлөрүнүн коллоиддик эритмелеринин туруктуулугу, стабилдештирүүчү катарында колдонулган, беттик активдүү заттардын жаратылышынан, ошондой эле синтездөөнүн шартынан көз карандылыгы спектрофотометрия методу менен аныкталган. Күмүштүн жутуп алуу спектринде интенсивдүү беттик плазмендик тилке болот. Беттик плазмендик резонанс тилкесинин интенсивдүүлүгүнүн өзгөрүшү боюнча күмүштүн нанобөлүкчөлөрүнүн коллоиддик эритмелеринин туруктуулугун аныктоого болот. Стабилизатор катарында натрийдин додецилсульфаты жана желатина колдонулган, ал эми күмүштүн нанобөлүкчөлөрү жөнөкөй ион Ag+ жана комплекстик ион [Ag(NH3)2]+ калыбына келгенде синтезделген. Катион активдүү беттик активдүү зат болгон натрийдин додецилсульфатынын катышуусунда Ag⁺ ионы калыбына келгенде 7200 сааттан ашык агрегативлик жана седиментациялык туруктуу күмүштүн нанобөлүкчөлөрүнүн коллоиддик эритмеси пайда болору көрсөтүлдү. Пайда болгон күмүштүн нанобөлүкчөлөрүнүн өлчөмү 10 нмден кичине болот.

Негизги сөздөр: туруктуулук, колоиддик эритме, нанобөлүкчөлөр, күмүш, натрий додецилсульфаты, желатин, жутуу оптикалык спектрлери.

Методом спектрофотометрии установлено, что устойчивость коллоидных растворов наночастиц серебра зависит от природы поверхностно-активных веществ, используемых в качестве стабилизатора, а также от условий синтеза. На спектре поглощения наночастиц серебра присутствует интенсивная полоса поверхностного плазменного резонанса. По изменению интенсивности полосы поверхностного плазменного резонанса можно определить устойчивость коллоидных растворов наночастиц серебра. В качестве стабилизатора использованы додецилсульфат натрия и желатин, а синтез наночастиц серебра проводился при восстановлении простого иона Ag⁺ и комплексного иона [Ag(NH₃)₂]⁺. Показано, что агрегативно- и седиментационноустойчивый более 7200 часов коллоидный раствор наночастиц серебра образуется при восстановлении иона Ag⁺ гидразином в присутствии додецилсульфата натрия, который является катионоактивным поверхностноактивным веществом. Причем образовавшиеся наночастицы серебра имеют размеры менее 10 нм.

Ключевые слова: устойчивость, коллоидный раствор, наночастицы, серебро, додецилсульфат натрия, желатин, оптические спектры поглощения.

Using spectrophotometry, it was found that the stability of colloidal solutions of silver nanoparticles depends on the nature of the surface-active substances used as a stabilizer, as well as on the synthesis conditions. The absorption spectrum of silver nanoparticles contains an intense band of surface plasma resonance. By changing the intensity of the surface plasma resonance band, the stability of colloidal solutions of silver nanoparticles can be determined. Sodium dodecyl sulfate and gelatin were used as a stabilizer, and silver nanoparticles were synthesized during the reduction of a simple Ag^+ ion and a complex $[Ag(NH_3)_2]^+$ ion. It has been shown that an aggregation and sedimentation-stable colloidal solution of silver nanoparticles for more than 7200 hours is formed upon reduction of the Ag + ion with hydrazine in the presence of sodium dodecyl sulfate, which is a cationic surfactant. Moreover, the resulting silver nanoparticles have sizes less than 10 nm.

Key words: stability, colloidal solution, nanoparticles, silver, sodium dodecyl sulfate, gelatin, optical absorption spectra.

Введение. При получении наночастиц серебра широко используются стабилизирующие добавки различной природы, т.к. стабильные водные растворы наночастиц серебра необходимы при создании наноструктурных материалов, применяемых в микроэлектронике, электрохимии, при синтезе оптико-электронных сенсоров, пигментов, а также для создания

DOI:10.26104/NNTIK.2019.45.557

новых классов бактерицидных препаратов и лекарственных веществ [1].

Поэтому актуальным является получение устойчивых во времени водных растворов наночастиц серебра.

Цель работы. Целью настоящей работы является изучение влияния условий синтеза наночастиц серебра на устойчивость их коллоидных растворов.

Согласно данным авторов [1] к надежным инструментальным методам изучения устойчивости коллоидных растворов нанометаллов относится метод спектрофотометрии, основанный на измерении спектра поглощения.

Характерным оптическим свойством наночастиц металлов является их взаимодействие с электромагнитным излучением [2]. На спектре поглощения наночастиц серебра присутствует интенсивная полоса в видимой области электромагнитного излучения, которая называется полосой поверхностного плазменного резонанса (ППР). По изменению интенсивности полосы ППР можно судить об устойчивости коллоидного раствора наночастиц серебра.

Материалы и методы исследования. Для получения наночастиц серебра исходный раствор, содержащий ионы серебра, был приготовлен из нитрата серебра AgNO₃ квалификации «хч». Концентрация серебра в исследуемых растворах составляла 2,5.10-⁴ моль/л. В качестве восстановителя использован 64% раствор гидразина N₂H₄. Стаблизатором наночастиц серебра служили додецилсульфат натрия (ДДСН) и желатин. Додецилсульфат натрия CH₃(CH₂)₁₁OSO₃Na является катионоактивным поверхностно-активным веществом, а желатин представляет собой высокомолекулярное соединение белковой природы. Концентрация стабилизатора в растворе составляла 0,2%. Синтез наночастиц серебра проводился при температуре 40°С на воздухе. Соотношение концентрации ионов серебра и гидразина соответствовало 1:10. Восстановление ионов серебра гидразином протекает по следующей схеме:

$$4Ag^+ + N_2H_4 + 4OH^- \rightarrow 4Ag + N_2 + 4H_2O$$

Для изучения влияния условий синтеза на устойчивость растворов наночастиц серебра их синтез проводился при восстановлении простого иона Ag⁺ и комплексного иона [Ag(NH₃)₂]⁺ в присутствии ДДСН и желатина. Комплексный ион получен по реакции:

$$Ag^+ + 2NH_4OH \rightarrow [Ag(NH_3)_2]^+ + 2H_2O$$

При переводе простого иона в комплексный смещается стандартный окислительно-восстановительный потенциал иона серебра от 0,799 В до 0,373 В [3], т.е. в более отрицательную сторону, а это влияет на скорость восстановления серебра и соответственно на дисперсность синтезированных наночастиц. Устойчивость коллоидного раствора наночастиц серебра зависит от их дисперсности.

Оптические спектры поглощения растворов наночастиц серебра снимались на спектрофотометре UV/Vis SPECORD 50 (Кыргызско-Турецкий университет «Манас») в области электромагнитного излучения 250-600 нм в кварцевых кюветах толщиной 1 см.

Результаты исследования и их обсуждение. Для характеристики оптических свойств коллоидных растворов наночастиц металлов можно использовать закон Бугера-Ламберта-Беера [4]:

$$D = K \cdot C \cdot l$$
,

где D - оптическая плотность коллоидного раствора; К - молярный коэффициент поглощения, C - концентрация оптически активного вещества, 1 - толщина слоя раствора.

Согласно данному закону оптическая плотность раствора наночастиц серебра прямо пропорциональна их концентрации и характеризует интенсивность полосы ППР. Поэтому по изменению величины оптической плотности коллоидных растворов наночастиц серебра по времени можно оценить их устойчивость.

Оптические спектры поглощения наночастиц серебра в растворах ДДСН и желатина приведены на рисунках 1-4.



Рис. 1. Оптические спектры поглощения наночастиц серебра в растворе ДДСН, полученных при восстановлении иона Ag⁺: 1 – через 1 час от начала синтеза; 2 – 24 часа; 3 – 720 часов; 4 – 1440 часов; 5 – 7200 часов.





Рис. 2. Оптические спектры поглощения наночастиц серебра в растворе ДДСН, полученных при восстановлении иона [Ag(NH₃)₂]⁺: 1 – через 1 час от начала синтеза; 2 - 24 часа; 3 – 720 часов; 4 – 1440 часов; 5 – 7200 часов.



Рис. 3. Оптические спектры поглощения наночастиц серебра в растворе желатина, полученных при восстановлении иона Ag⁺: 1-через 1 час от начала синтеза; 2-24 часа; 3-720 часов; 4-1440 часов; 5-5040 часов.



Рис. 4. Оптические спектры поглощения наночастиц

серебра в растворе желатина, полученных при восстановлении иона [Ag(NH₃)₂]⁺: 1 – через 1 час от начала синтеза; 2 - 24 часа; 3 – 720 часов; 4 – 1440 часов; 5 – 5040 часов.

Анализ оптических спектров поглощения наночастиц серебра, синтезированных в присутствии стабилизатора показывает, что интенсивность и максимумы поглощения электромагнитного излучения наночастицами серебра зависят от природы поверхностно-активного вещества и восстанавливаемого иона серебра (рис. 1-4).

Оптический спектр поглощения наночастиц серебра в 0,2% растворе ДДСН, полученных при восстановлении иона Ag^+ , характеризуется интенсивной полосой ППР (рис. 1, табл. 1). Максимальную оптическую плотность (D=2,367) и соответствующий ей максимум поглощения при длине волны 407 нм раствор имеет через 24 часа от начала синтеза. С течением времени наблюдается небольшое уменьшение интенсивности полосы ППР и увеличение длины волны максимума поглощения.

На оптическом спектре поглощения наночастиц серебра в растворе ДДСН, полученных при восстановлении комлексного иона $[Ag(NH_3)_2]^+$, через 24 часа от начала синтеза имеется полоса ППР с оптической плотностью D=1,315 и максимумом поглощения при 431 нм (рис. 2, табл. 1). С течением времени интенсивность данной полосы уменьшается значительно, а максимум поглощения смещается также в длинноволновую область электромагнитного излучения.

При восстановлении иона Ag⁺ гидразином в присутствии желатина образуется коллоидный раствор наночастиц серебра, оптический спектр поглощения которого характеризуется полосой ППР с оптической плотностью D=2,054 и максимумом поглощения при длине волны 402 нм через 24 часа от начала синтеза (рис.3, таблица). Интенсивность данной полосы резко уменьшается через 720 часов и увеличивается длина волны максимума поглощения.

При восстановлении иона [Ag(NH₃)₂]⁺ в присутствии желатина образуется коллоидный раствор наночастиц серебра, для которого характерна полоса ППР с оптической плотностью D=1,774 при длине волны 410 нм электромагнитного излучения через 24 часа от начала синтеза (рис. 4, табл. 1). Значительное уменьшение интенсивности этой полосы наблюдается через 1440 часов и это сопровождается увеличением длины волны максимума поглощения.

Таблица 1

№	t, час	Ag^+				[Ag(NH ₃) ₂] ⁺			
		ДДСН		Желатин		ддсн		Желатин	
		D	λмакс.	D	λмакс.	D	λмакс.	D	λмакс.
1.	24	2,367	407	2,054	403	1,315	431	1,774	410
2.	720	1,998	417	0,350	408	1,021	434	1,707	415
3.	1440	1,825	417	0,251	410	0,860	436	0,726	420
4.	2880	1,923	416	0,151	412	0,833	437	0,613	424
5.	5040	2,047	415	0,071	414	0,813	441	0,528	426
6.	7200	2,086	414			0,818	444		

Оптическая плотность (D) и максимум поглощения ($\lambda_{\text{макс.}}$) полосы ППР наночастиц серебра, в растворах ДДСН и желатина

Изменение оптической плотности коллоидных растворов наночастиц серебра с течением времени можно объяснить укрупнением наночастиц, т.к. с увеличением их размера максимум поглощения полосы ППР смещается в длинноволновую область электромагнитного излучения и уменьшается интенсивность оптической плотности [5].

В работе [6] отмечается, что интенсивная полоса ППР с максимумом около 400 нм соответствует изолированным и слабо взаимодействующим наночастицам серебра с размерами 3-9 нм. Поэтому можно предположить о том, что в коллоидных растворах наночастиц серебра, синтезированных при восстановлении иона Ag⁺ в присутствии ДДСН и желатина, наночастицы металла имеют размеры менее 10 нм, т.к. соответствующие полосы ППР имеют максимум поглощения при 407 нм и 403 нм.

Как видно из таблицы высокое значение интенсивности в течении 7200 часов (300 суток) сохраняет полоса ППР наночастиц серебра, синтезированные при восстановлении иона Ag⁺ в присутствии ДДСН, что указывает на высокую агрегативную и седиментационную устойчивость данного коллоидного раствора.

Таким образом, методом спектрофотометрии установлено, что устойчивость коллоидных растворов наночастиц серебра зависит от природы поверхностно-активных веществ, используемых в качестве стабилизатора, а также от условий синтеза. Устойчивый до 7200 часов коллоидный раствор наночастиц серебра образуется при восстановлении иона Ag⁺ гидразином в присутствии додецилсульфата натрия, который является катионоактивным поверхностно-активным веществом. Причем образовавшиеся наночастицы серебра имеют размеры менее 10 нм.

Литература:

- Вегера А.В., Зимон А.Д. Синтез и физико-химические свойства наночастиц серебра, стабилизированных желатином // Известия Томского полит. у-та, 2006. - Т. 309. -№5. - С.60-64.
- Крутяков Ю.А., Кудринский А.А., Оленин А.Ю., Лисичкин Г.В. Синтез и свойства наночастиц серебра: достижения и перспективы // Успехи химии, 2008. - Т. 77. -№3. - С. 242-269.
- 3. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. Л.: Химия, 1977. 376 с.
- Шаталов А.Я., Маршаков И.К. Практикум по физической химии. - М.: Высшая школа, 1975. - С. 288.
- Шевцова В.И., Гайдук П.И. Положение полосы поверхностного плазменного резонанса в коллоидных растворах наночастиц серебра и золота. // Вестник БГУ, 2012.
 Сер. 1. №2. С. 15-18.
- Карпов С.В., Герасимов В.С., Грачеа А.С., Исаев И.Л. и др. Экспериментальные проявления взаимосвязи локальной структуры агрегатов наночастиц серебра и их спектров поглощения. // Коллоидный журнал, 2007. - Т. 69. - №2. - С. 190-200.